

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

SHINICHI KAWATE ET AL.

Application No.: 10/661,627

Filed: September 15, 2003

**For: METHODS OF PRODUCING  
ELECTRON EMITTING DEVICE  
USING CARBON FIBER,  
ELECTRON SOURCE AND  
IMAGE FORMING APPARATUS,  
AND INK FOR PRODUCING  
CARBON FIBER**

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 1762

March 1, 2004

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

## SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

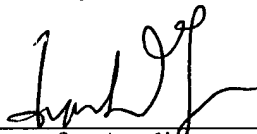
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are certified copies of the following foreign applications:

2002-280420 filed September 26, 2002; and

2003-306158 filed August 29, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants

Registration No. 42476

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 410364v1

CF0 17588  
10/661,627 US  
/ah

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 2 6 日  
Date of Application:

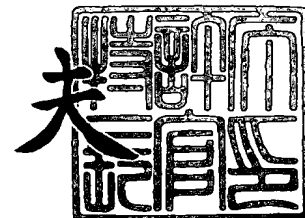
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 8 0 4 2 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 8 0 4 2 0 ]

出      願      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 4 1 0 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 4804010

【提出日】 平成14年 9月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明の名称】 カーボン、電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

    【氏名】 河手 信一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

    【氏名】 塚本 健夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096828

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 敬介

    【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

    【識別番号】 100059410

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 豊田 善雄

    【電話番号】 03-3501-2138

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボン、電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンの成長を促進する触媒を用いたカーボンの製造方法であって、合金微粒子を前記触媒とし、該合金微粒子を含む液体をカーボン生成対象面に塗布して該合金微粒子を付設する工程を有することを特徴とするカーボンの製造方法。

【請求項 2】 前記合金微粒子が、Pd と、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンの製造方法。

【請求項 3】 前記合金微粒子を含む液体が前記合金微粒子の分散液であり、前記合金微粒子を単体単位または複数個凝集した単位で分散付設することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンの製造方法。

【請求項 4】 前記合金微粒子が、前記添加元素を 5 at m % ~ 50 at m % (原子百分率) 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンの製造方法。

【請求項 5】 前記カーボンがカーボンファイバーであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンの製造方法。

【請求項 6】 前記カーボンファイバーが、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーのいずれかであることを特徴とする請求項 5 に記載のカーボンの製造方法。

【請求項 7】 カーบอนを電子放出部材として用いる電子放出素子の製造方法であって、合金微粒子をカーボンの成長を促進する触媒とし、該合金微粒子を含む液体をカーボン生成対象面に塗布して該合金微粒子を付設する工程を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 8】 前記合金微粒子が、Pd と、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から

選択された少なくとも一つの添加元素とからなることを特徴とする請求項 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 9】 前記合金微粒子を含む液体が前記合金微粒子の分散液であり、前記合金微粒子を単体単位または複数個凝集した単位で分散付設することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 10】 複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法により製造することを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項 11】 電子源と、該電子源と対向して配置された画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電子源を請求項 10 に記載の電子源の製造方法により製造することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンの成長を促進する触媒を用いたカーボンの製造方法、および、このカーボンの製造方法を用いた電子放出素子、電子源並びに画像形成装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属に対し  $10^6 \text{V/cm}$  以上の強電界をかけて金属表面から電子を放出させる電界放出型（FE 型）電子放出素子が冷電子源の一つとして注目されており、横形 FE やカーボンナノチューブを用いた電子デバイスの例が知られている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

【0003】

【特許文献 1】

米国特許第 4728851 号明細書

【特許文献 2】

特開 2000-057934 号公報

【0004】

**【発明が解決しようとする課題】**

カーボンの成長を促進する触媒として金属微粒子を用い、プラズマCVD法などによってカーボンナノチューブなどのカーボンファイバーを基板上の陰極上に形成する従来の方法では、基板温度を800～900℃に上げなければならず、加熱が他の部材へ悪影響を及ぼすことや製造コストが上昇する欠点があった。

**【0005】**

また、カーボンの成長を促進する触媒として合金微粒子を用いる場合には、基板上で300℃以上の高温の熱処理をして合金化しなければならず、やはり加熱による他の部材への悪影響や製造コストの上昇という欠点があった。

**【0006】**

本発明の目的は、カーボンを成長させるための高温工程や基板上での高温合金化工程を必要とせず、低温でカーボンをカーボンファイバーへと良好に成長させることができるカーボンの製造方法を提供すると共に、このカーボンの製造方法を用いた電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法を提供することにある。また、本発明は、電子放出に必要な電界をより有効に掛けることができる密度でカーボンファイバーを成長させることができるようにすることを目的とする。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討の結果、カーボンの成長を促進する触媒を用いたカーボンの製造方法として、カーボンを成長させる触媒として合金微粒子を用い、この合金微粒子を含む液体を塗布する工程を有するカーボンの製造方法が非常に好ましいことを見出し、本発明を完成するに至った。

**【0008】**

すなわち、本発明の第1は、カーボンの成長を促進する触媒を用いたカーボンの製造方法であって、合金微粒子を前記触媒とし、該合金微粒子を含む液体をカーボン生成対象面に塗布して該合金微粒子を付設する工程を有することを特徴とするカーボンの製造方法を提供するものである。

**【0009】**



上記本発明の第1は、前記合金微粒子が、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなること、

前記合金微粒子を含む液体が前記合金微粒子の分散液であり、前記合金微粒子を単体単位または複数個凝集した単位で分散付設すること、

前記合金微粒子が、前記添加元素を5atm%～50atm%（原子百分率）含有すること、

前記カーボンがカーボンファイバーであること、

前記カーボンファイバーが、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーのいずれかであること、

をその好ましい態様として含むものである。

#### 【0010】

また、本発明の第2は、カーบอนを電子放出部材として用いる電子放出素子の製造方法であって、合金微粒子をカーบอนの成長を促進する触媒とし、該合金微粒子を含む液体カーボン生成対象面に塗布して該合金微粒子を付設する工程を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法を提供するものである。

#### 【0011】

上記本発明の第2は、前記合金微粒子が、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなること、

前記合金微粒子を含む液体が前記合金微粒子の分散液であり、前記合金微粒子を単体単位または複数個凝集した単位で分散付設すること、  
をその好ましい態様として含むものである。

#### 【0012】

さらに本発明の第3は、複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を上記本発明の第2に係る電子放出素子の製造方法により製造することを特徴とする電子源の製造方法を提供し、本発明の第4は、電子源と、該電子源と対向して配置された画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方

法であって、前記電子源を上記本発明の第3に係る電子源の製造方法により製造することを特徴とする画像形成装置の製造方法を提供するものである。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のカーボン、電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法について、それぞれの例を以下に説明する。ただし、以下に記載する構成部品の寸法、材質、形状、その相対位置などは、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらだけに限定する趣旨のものではない。同様に以下に記述する製造工程も唯一のものではない。

#### 【0014】

まず、本発明で用いる触媒について説明する。

#### 【0015】

本発明で用いる触媒は、カーボンの成長、好ましくはカーボンファイバー（カーボンを主成分とするファイバー）の成長を促進する合金微粒子である。この合金微粒子としては、Pdを含有する触媒であって、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなるものが好ましい。

#### 【0016】

ここで、本発明における「カーボンファイバー」あるいは「カーボンを主成分とするファイバー」とは、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーを含む。

#### 【0017】

本発明において、触媒として用いる合金微粒子がPdと特定の添加元素とからなるものであることが好ましい理由は以下の通りである。

#### 【0018】

粒子状態においては、Pd以外の触媒は大気にさらすと、大気中の水や酸素と化学反応を生じて酸化物となってしまうが、Pdは他の触媒材料と異なり、金属結合状態をより安定に保つ。特に、Fe系の金属粒子は、大気にさらすと急激に化学反応を起こし、粉塵爆発の危険性があるが、金属Pdではこのような危険性

がない。さらにPdを主成分としてCo、Ni、Feなどを含んだ金属触媒としても酸化反応が遅く進行するため、安全に触媒を取り扱うことが可能である。

#### 【0019】

一方、Pdは、水素を容易に触媒内に取り込む性質と関連して、特異な挙動がある。Pdを水素、有機ガスなどの還元雰囲気にとさらすと、水素を含んだ粒子同士が、比較的低温（約450℃以上）で結びついて、初期状態よりも大きな形状の粒子となる。この現象により、Pd粒子が大きい形状に変化すると、カーボンファイバーの成長温度が高くなるだけでなく、これを電子放出材料として用いたときの電子放出の閾値が高くなるなどの不都合がある。

#### 【0020】

このような不都合を避ける方法として、成長に必要な温度に達するまで、触媒に水素、あるいは炭化水素に可能な限り暴露しない方法もある。しかし、より有効な方法として、Pd中にFe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち少なくともひとつを添加することで、粒子同士が結びついて、初期状態よりも大きな形状を持つ粒子となる形状変化を防ぐことが可能なことを本発明者らは見出した。

#### 【0021】

Pdと、上記添加元素との原子比は、添加元素が5atm%（原子百分率）以上である時に顕著な効果が発現する。また、50atm%（原子百分率）を超えるとカーボンファイバーの成長が遅くなったり、積極的な水素添加などによる還元プロセスが必要となる傾向が出るので、上記Pdへの添加元素の添加量は、50atm%（原子百分率）以下であることが好ましい。

#### 【0022】

前記合金微粒子は公知の方法により作製可能である。この際に高温工程が必要であったとしても、合金微粒子作製時の高温工程は、塗布工程以降の工程には何ら影響しない。

#### 【0023】

カーボン、好ましくはカーボンファイバーの成長を促す合金微粒子の平均粒径は、カーボンファイバーの成長温度を低く維持し、これを電子放出材料として用

いたときの電子放出の閾値を低くするために、1 nm～1 0 0 nm程度、好ましくは1 nm～2 0 nm程度である。

#### 【0 0 2 4】

本発明においては、カーボンを生成させる対象面であるカーボン生成対象面への上記合金微粒子の付設は、合金微粒子を含む液体を塗布することで行われる。通常、この合金微粒子を含む液体の塗布は、合金微粒子を分散媒中に分散させた分散液を塗布することで行われる。以下、この分散液を用いる場合について説明する。

#### 【0 0 2 5】

分散媒としては、水または有機溶媒が掲げられ、有機溶媒としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼンなどが掲げられる。

#### 【0 0 2 6】

分散液中で合金微粒子同士が凝集し易いので、凝集せずに単独の孤立状態で分散させるためには、適宜抗凝集剤として、保護コロイド作用を有する高分子、例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）を用いることができる。また、合金微粒子は、後述するように、単体単位で分散付設するだけでなく、複数個凝集した単位で分散付設することが好ましい場合もあることから、抗凝集剤の添加または不添加及び添加する場合の添加量は、所望のカーボンファイバーの分散状態に応じて選択することが好ましい。

#### 【0 0 2 7】

合金微粒子の分散液を、カーボン生成対象面、例えば後述する電子放出素子や電子源を形成するときのベースとなる基体上や電極上などに塗布し、乾燥することにより、カーボン生成対象面に合金微粒子を付設することができる。

#### 【0 0 2 8】

分散液の塗布方法としては、スピンコート法、スプレー法、インクジェット法、印刷法など公知の方法を適宜用いることができる。この塗布の際、合金粒子の分散液の濃度調整やスピンコート法における回転数の調整などにより、カーボン生成対象面上における微粒子の密度を制御することができる。高密度に密集させずに、低密度で合金微粒子を配置することにより、後で生成されるカーボンファ

イバーも低密度に配置され、カーボンファイバーを電子放出素子の電子放出端として用いる場合に、高密度に配置されたカーボンファイバーの電子放出端における電界集中の減少を防止することが可能となる。

#### 【0029】

本発明は、上記合金粒子の分散液を塗布する工程を用いて合金微粒子をカーボン生成対象面に付設し、プラズマを用いず、単なる熱CVD法の炭素含有ガスの熱分解により、合金微粒子を介して電子放出素子に応用可能なカーボンファイバーを成長させることができる。ここで、炭素含有ガスとしては、例えばアセチレン、エチレン、メタン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素ガスの他、例えばエタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気を用いることもできるが、良質のカーボンファイバーを得やすいことから、炭化水素ガスを用いることが好ましい。

#### 【0030】

前記合金微粒子を触媒とし、上記炭素含有ガス、好ましくは炭化水素ガスを分解して得られるカーボンファイバーの模式図を図8および図9に示す。各図では一番左側に光学顕微鏡レベル（～1000倍）で見えるカーボンの形態、真中は走査電子顕微鏡（SEM）レベル（～10万倍）で見えるカーボンの形態、右側は透過電子顕微鏡（TEM）レベル（～100万倍）で見えるカーボンの形態を模式的に示している。

#### 【0031】

図8に示されるカーボンファイバーは、グラフェンが円筒形状の形態をとっており、カーボンナノチューブと呼ばれる。円筒形が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる。これを電子放出素子の電子放出端として用いる場合、特にチューブ先端が開放された構造の時に電子放出の閾値が最も下がる。図9に示されるカーボンファイバーは、上記カーボンナノチューブと基本的には同様にして生成されるものであるが、比較的低温で生成されるもので、グラフェンの積層体で構成されている。このためグラファイトナノファイバーと呼ばれることがある。温度によりアモルファス構造の割合が増加する。どちらのカーボンファイバーも電子放出の閾値が1V～10V/ $\mu$ m程度であり、電子放出材料として好ましい特性をもつ。

**【0032】**

以下、図1を用いてカーボンファイバーの製造工程の一例を詳細に説明する。  
図1は断面図であり、説明のために引出し（ゲート）電極の無い単純な構成になっている。

**【0033】**

図1において101は絶縁性の基板、103は陰極電極（カソード電極）、105は導電性材料層、106は合金粒子、107はカーボンファイバーで、図1は、導電性材料層105上に、合金微粒子106を介して、エミッタ材料となるカーボンファイバー107を成長させる工程を示している。

**【0034】**

絶縁性の基板101としては、石英ガラスなどの電氣的絶縁性の板材を用いることができ、その表面を十分に洗浄して使用される。

**【0035】**

エミッタ材料であるカーボンファイバー107は、前述した合金微粒子106を用いて成長させたカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなどである。

**【0036】**

以下、工程毎に説明する。

**【0037】**

（工程1）

基板101を十分に洗浄した後、陰極電極103と、後で付設される触媒粒子106を介してカーボンファイバー107が成長する導電性材料層105を形成する。（図1A）

（工程2）

上記導電性材料層105上に合金微粒子106の分散液を塗布し、乾燥することにより、導電性材料層105上に合金微粒子106を付設する。塗布時に、分散液の合金微粒子濃度の調整や、塗布をスピコート法で行う場合の回転数の調整などにより、基板101表面上に配置される微粒子を分散させて、微粒子の密度を制御することができる。

**【0038】**

この際、上記分散液として、抗凝集剤を添加した、合金微粒子106が単体で分散したものをを用いた場合には、合金微粒子106は基板101上にほぼ単体単位で分散付設される（図1B-1）。また、抗凝集剤を添加していない、合金微粒子106が複数個凝集して分散している分散液を用いた場合には、合金微粒子106は基板101上にほぼ複数個凝集した単位で分散付設される（図1B-2）。

**【0039】**

（工程3）

続いて、炭素含有ガス流中で加熱分解（熱CVD）処理をすると、合金微粒子106を介して、カーボンファイバー107が成長する。この時、抗凝集剤を添加した分散液を用い、合金微粒子106をほぼ単体単位で基板101上に分散付設した場合には、単体のカーボンファイバー107が分散成長する（図1C-1）。また、抗凝集剤を添加していない分散液を用い、合金微粒子106をほぼ複数個凝集した単位で基板101上に分散付設した場合には、複数本のカーボンファイバー107の束が分散成長する。（図1C-2）。

**【0040】**

このようにして形成したカーボンファイバー107から電子放出させるために、陰極電極103と、基板101上方の不図示の陽極（アノード板）との間に真空中で電圧を印加すると、カーボンファイバー107の先端から電子が放出される。単体のカーボンファイバー107を分散成長させるか、複数本のカーボンファイバー107の束を分散成長させるかは、用途に応じて適宜選択すればよい。

**【0041】**

以上のように、合金微粒子106を高密度に密集させずに、低密度に分散配置することにより、後のカーボンファイバー107も分散配置され、カーボンファイバー107を高密度に配置した場合に生じていた個々のカーボンファイバー107に掛かる電界の減少防止が可能となり、電界がより有効に掛かる。それにより、電子放出の閾値電圧を低下させることができ、同じ値の電子放出電流を得るための必要電界を低減することができる。

**【 0 0 4 2 】**

以下、図 2 に基づいて、図 3 で示した電子放出素子の製造工程の一例を説明する。

**【 0 0 4 3 】**

図 3 は、本発明によって得られる電子放出素子の構造の一例を示す模式図で、図 3 A は、平面図、図 3 B は、図 3 A の a - a 断面図である。

**【 0 0 4 4 】**

図 3 において、2 0 1 は絶縁性の基板、2 0 2 は引出し電極（ゲート電極）、2 0 3 は陰極電極（カソード電極）、2 0 5 は導電性材料層、2 0 7 はエミッタ材料であるカーボンファイバーを示している。

**【 0 0 4 5 】**

絶縁性の基板 2 0 1 としては、図 1 でも説明したように、石英ガラスなどの電気的絶縁性の板材を用いることができ、その表面を十分に洗浄して使用される。

**【 0 0 4 6 】**

引出し電極 2 0 2 および陰極電極 2 0 3 は導電性を有しており、蒸着法、スパッタ法などの一般的真空成膜技術、フォトリソグラフィ技術などにより形成される。材料は、好ましくは炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物などの耐熱性材料が望ましい。

**【 0 0 4 7 】**

エミッタ材料であるカーボンファイバー 2 0 7 は、合金微粒子 2 0 6（図 2 参照）を用いて成長させたカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなどである。

**【 0 0 4 8 】**

以下、工程毎に説明する。

**【 0 0 4 9 】**

（工程 1）

基板 2 0 1 を十分洗浄した後、引出し電極 2 0 2 および陰極電極 2 0 3 を形成するため、はじめに基板 2 0 1 全体に不図示の電極層を形成する。

**【 0 0 5 0 】**



次に、フォトリソグラフィー工程で、不図示のポジ型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成し、パターニングした前記フォトレジストをマスクとしてドライエッチングを行い、電極ギャップ（電極間の間隙の幅）を数マイクロン（例えば  $5\ \mu\text{m}$ ）として、引出し電極 202 および陰極電極 203 をパターニングする（図 2A）。

#### 【0051】

以下、フォトリソグラフィー工程、成膜、リフトオフ、エッチングなどによる薄膜やレジストのパターニングを単にパターンニングと称する。

#### 【0052】

##### （工程 2）

フォトリソグラフィー工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトレジストを用いてレジストパターン 204 を形成する（図 2B）。

#### 【0053】

次に、後で付設される合金微粒子 206 を介してカーボンファイバー 207 が成長する導電性材料層 205 を形成する。そして、その上に合金微粒子 206 の分散液を塗布し、乾燥することにより、導電性材料層 205 上に合金微粒子 206 を分散付設する。この時、上記分散液として、抗凝集剤を添加した、合金微粒子 206 が単体で分散したものをを用いた場合には、合金微粒子 206 は基板 201 上にほぼ単体単位で分散付設される（図 2C-1）。また、抗凝集剤を添加していない、合金微粒子 206 が複数個凝集して分散している分散液を用いた場合には、合金微粒子 206 は基板 201 上にほぼ複数個凝集した単位で分散付設される（図 2C-2）

#### 【0054】

##### （工程 3）

工程 2 でパターンニングしたレジストの剥離液を用いて、レジストパターン 204 ごと、レジストパターン 204 上の導電性材料層 205 および合金微粒子 206 をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層 205 および合金微粒子 206 のパターンを形成する（図 2D-1、D-2）。

#### 【0055】

## (工程 4)

続いて、炭素含有ガス流中で加熱分解（熱 CVD）処理をする。この処理後に走査電子顕微鏡で観察すると、カーボンファイバー 207 が形成されているのがわかる（図 2E-1, E-2）。

## 【0056】

以上のようにして形成したカーボンファイバー 207 を有する電子放出素子について、さらに図 4、図 5 を用いて説明する。

## 【0057】

引き出し電極（ゲート電極）202 と陰極電極（カソード電極）203 とが数ミクロンの電極ギャップで隔てられた電子放出素子を図 4 に示すような真空装置 408 中に設置し、真空排気装置 409 によって  $10^{-4}$  Pa 程度に到達するまで十分に排気した。高電圧電源を用いて、基板 201 から数ミリの高さ H の位置に陽極（アノード）410 を設け、数キロボルトからなる高電圧  $V_a$  を印加した。なお、アノード 410 には導電性フィルムを被覆した蛍光体 411 が設置されている。

## 【0058】

電子放出素子には駆動電圧  $V_f$  として数十 V 程度からなるパルス電圧を印加し、流れる素子電流  $I_f$  と電子放出電流  $I_e$  を計測した。

## 【0059】

この時の等電位線 412 は図のように形成され、最も電界の集中する電界最集中点 413 は電子放出材料であるカーボンファイバー 207 の最もアノード 410 寄りで、かつ電極ギャップの内側の場所と想定され、そこから電子が放出されると考えられる。

## 【0060】

電子放出素子の  $I_e$  特性は図 5 に示すような特性であった。すなわち、 $V_f$  を増加させると、 $I_e$  が急激に立ち上がり、不図示の  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して十分に小さな値であった。

## 【0061】

以下この原理に基づき、本発明により得られる電子放出素子を複数備えた電子

源を配して得られる画像形成装置について、図 6、図 7 を用いて説明する。

#### 【0 0 6 2】

図 6 において、6 0 1 は電子源基体、6 0 2 は X 方向配線、6 0 3 は Y 方向配線である。6 0 4 は本発明により得られる電子放出素子、6 0 5 は導電性金属などからなる結線である。

#### 【0 0 6 3】

図 6 において m 本の X 方向配線 6 0 2 は、 $Dox1, Dox2 \cdots Doxm$  から構成されている。配線の材料、膜厚、幅は、適宜設計される。Y 方向配線 6 0 3 は、 $Doy1, Doy2 \cdots Doy n$  の n 本の配線よりなり、X 方向配線 6 0 2 と同様に形成される。これら m 本の X 方向配線 6 0 2 と n 本の Y 方向配線 6 0 3 との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している (m、n は共に正の整数)。

#### 【0 0 6 4】

X 方向配線 6 0 2 と Y 方向配線 6 0 3 は、それぞれ外部端子として引き出されている。

#### 【0 0 6 5】

本発明により得られる電子放出素子 6 0 4 を構成する一対の電極 (不図示) は、m 本の X 方向配線 6 0 2 と n 本の Y 方向配線 6 0 3 と結線 6 0 5 によって電氣的に接続されている。

#### 【0 0 6 6】

X 方向配線 6 0 2 には、例えば X 方向に配列した電子放出素子 6 0 4 の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y 方向配線 6 0 3 には、Y 方向に配列した電子放出素子 6 0 4 の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続されることによって、個別の電子放出素子 6 0 4 を選択し、独立に駆動可能とすることができるようになっている。

#### 【0 0 6 7】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について図 7 を用いて説明する。

**【0068】**

図7は、本発明によって得られる画像形成装置の表示パネルを示す図である。

**【0069】**

図7において、701は電子放出素子を複数配した電子源基体、703は電子源基体701を固定したリアプレート、710はガラス基体707の内面に蛍光膜708とメタルバック709などが形成されたフェースプレートである。704は、支持枠であり該支持枠704は、リアプレート703、フェースプレート710と接続されている。711は外囲器であり、上記フェースプレート710、支持枠704、リアプレート703を相互に封着することで構成されている。

**【0070】**

706は本発明によって得られる電子放出素子に相当する。702、705は、電子放出素子706と接続されたX方向配線およびY方向配線である。

**【0071】**

外囲器711は、上述の如く、フェースプレート710、支持枠704、リアプレート703で構成される。一方、フェースプレート710、リアプレート703間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器711を構成することもできる。

**【0072】**

ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明によって得られる画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式、PAL、SECAM方式などの他、これよりも、多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。また、本発明によって得られる画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューターなどの表示装置の他、感光性ドラムなどを用いて構成された光プリンターなどとしても用いることができるものである。

**【0073】****【実施例】**

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

## 【0074】

## &lt;実施例 1&gt;

合金微粒子を、組成がPd (60 at m%)、Co (40 at m%)で、平均粒径が5 nmのものとし、この合金微粒子を0.1 g/lで分散させた分散液を用いた。分散媒としては、エタノールを使用し、上記合金微粒子が単体で分散するように抗凝集剤としてPVP (ポリビニルピロリドン) を添加した。

## 【0075】

以下に、図2を用いて本実施例の電子放出素子の製造工程を詳細に説明する。

## 【0076】

## (工程1)

基板201に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、ゲート電極202および陰極(エミッタ)電極203を形成するため、はじめに基板201全体に、スパッタ法により、不図示の厚さ5 nmのTiの下地と、厚さ100 nmのPtとを順次連続的に蒸着した。

## 【0077】

次に、フォトリソグラフィ工程で、不図示のポジ型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成した。パターンニングした前記フォトレジストをマスクとして上記Pt層およびTi層を、Arガスを用いてドライエッチングし、電極ギャップが5 μmからなる引き出し電極202および陰極電極203をパターンニングした(図2A)。

## 【0078】

## (工程2)

フォトリソグラフィ工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトレジストを用いてレジストパターン204を形成した(図2B)。

## 【0079】

次に、合金微粒子206を介してカーボンファイバー207を成長させる導電性材料層205として、TiN層を形成した。

## 【0080】

その上に、前記合金微粒子206の分散液を、スピナーを用いて2000 rpm

m30秒の条件で回転塗布した。塗布後、クリーンオープンにて120℃20分の乾燥を行った結果、合金微粒子206がほぼ単体単位で基板201上にまばらに配置された(図2C-1)。

#### 【0081】

(工程3)

工程2でパターンニングしたレジストの剥離液を用いて、レジストパターン204ごとレジストパターン204上の導電性材料層205および合金微粒子206をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層205および合金微粒子206のパターンを形成した(図2D-1)。

#### 【0082】

(工程4)

続いて、エチレン気流中で加熱処理を行った。処理後に走査電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ1本ずつまばらにカーボンファイバー207が形成されているのが確認された(図2E-1)。

#### 【0083】

以上のようにして作製した電子放出素子を、図4に示すような真空装置408内に設置し、真空排気装置409によって $2 \times 10^{-5}$ Paに到達するまで十分に排気し、基板201から $H = 2$ mm離れた陽極(アノード)411に、陽極(アノード)電圧として $V_a = 10$ KV印加した。このとき、電子放出素子には駆動電圧 $V_f = 20$ Vからなるパルス電圧を印加し、流れる素子電流 $I_f$ と電子放出電流 $I_e$ を計測した。

#### 【0084】

素子の $I_f$ 、 $I_e$ 特性は図5に示すような特性であった。すなわち、閾値電圧を超えると、 $I_e$ が急激に増加し、 $V_f$ が15Vでは約 $1 \mu A$ の電子放出電流 $I_e$ が測定された。一方 $I_f$ は $I_e$ の特性に類似していたが、その値は $I_e$ と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0085】

また、カーボンファイバー207を密集させた場合よりも電界が有効に掛かり、閾値(電子放出)電圧を低減できた。

## 【0086】

## &lt;実施例2&gt;

合金微粒子を、組成がPd (60 at m%)、Ni (40 at m%)で、平均粒径が8 nmのものとし、この合金微粒子を0.1 g/lで分散させた分散液を用いた。分散媒としては純水を使用し、実施例1で使用した抗凝集剤は使用せず、合金微粒子が数個から数十個の凝集体となった分散液とした。

## 【0087】

本実施例では、実施例1における工程2を以下のように行った以外は、実施例1と同様にして電子放出素子の作製を行った。

## 【0088】

## (工程2)

フォトリソグラフィー工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトリソストを用いてレジストパターン204を形成した(図2B)。

## 【0089】

次に、合金微粒子206を介してカーボンファイバー207を成長させる導電性材料層205として、TiN層を形成した。

## 【0090】

その上に、前記合金微粒子206の分散液を、スピナーを用いて3000 rpm 30秒の条件で回転塗布した。塗布後、クリーンオーブンにて、120℃20分の乾燥を行った結果、合金微粒子206が、凝集した複数個を1単位として基板201上にまばらに配置された(図2C-2)。

## 【0091】

エチレン気流中で加熱処理を行った後、走査電子顕微鏡で観察したところ、カーボンファイバー207が、数本から数十本ずつの束を1単位として、まばらに成長形成されているのが確認された(図2E-2)。

## 【0092】

実施例1と同様に、得られた電子放出素子のIf、Ie特性は図5に示すような特性であった。すなわち、閾値電圧を超えると、Ieが急激に増加し、Vfが1.5 Vでは約1 μAの電子放出電流Ieが測定された。一方IfはIeの特性に

類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0093】

また、密集したカーボンファイバー 207 の場合よりも電界が有効に掛かり、閾値（電子放出）電圧を低減できた。

#### 【0094】

##### <実施例 3>

合金微粒子を、組成が Pd (70 at m%)、Fe (30 at m%) で、平均粒径が 10 nm のものとし、この合金微粒子を 0.1 g/l で分散させた分散液を用いた。分散媒としては、イソプロピルアルコールを使用し、上記合金微粒子が単体で分散するように抗凝集剤として PVA (ポリビニルアルコール) を添加した。

#### 【0095】

本実施例では、実施例 1 における工程 2 を以下のように行った以外は、実施例 1 と同様にして電子放出素子の作製を行った。

#### 【0096】

##### (工程 2)

フォトリソグラフィー工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトリジストを用いてレジストパターン 204 を形成した (図 2 B)。

#### 【0097】

次に、合金微粒子 206 を介してカーボンファイバー 207 を成長させる導電性材料層 205 として、TiN 層を形成した。

#### 【0098】

その上に、前記合金微粒子 206 の分散液を、スプレー法を用いて、基板 201 の上方から直接塗布した。塗布後、クリーンオープンにて、120℃20 分の乾燥を行った結果、合金微粒子 206 がほぼ単体単位で基板 201 上にまばらに配置された (図 2 C-1)。

#### 【0099】

エチレン気流中で加熱処理を行った後、走査電子顕微鏡で観察するとカーボンファイバー 207 が、ほぼ 1 本ずつまばらに成長形成されているのが確認された



(図 2 E - 1)。

#### 【0100】

実施例 1 と同様に、得られた電子放出素子の  $I_f$ 、 $I_e$  特性は図 5 に示すような特性であった。すなわち、閾値電圧を超えると、 $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が 15 V では約  $1 \mu A$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方、 $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0101】

密集したカーボンファイバー 207 の場合よりも電界が有効に掛かり、閾値（電子放出）電圧を低減できた。

#### 【0102】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明による合金微粒子を用いたカーボンの製造方法は、基板上での高温合金化工程を必要とせず、カーボン、さらにはカーボンファイバーが安定に低温で成長するため、複雑なプロセスを必要とせず比較的低温で良好に成長し、電子放出素子に応用可能なカーボンファイバーを容易に得ることができる。加えて、低温で作製可能なため、加熱による他の部材への悪影響や、製造コスト上昇を防止することができる。

#### 【0103】

また、分散液中の合金微粒子濃度の調整や、スピンコート法で塗布する場合の回転数調整などによって合金微粒子の付設密度を調整することにより、合金微粒子をカーボン生成対象面に分散配置できるので、密集配置された触媒微粒子から成長した高密度なカーボンファイバーよりも低密度なカーボンファイバーが得られ、電子放出に必要な電界がより有効に掛かるようにすることができる。それにより、電子放出の閾値電圧が低下させることができ、同じ値の電子放出電流を得るための必要電界を低減できる。

#### 【0104】

さらに、Pd と特定の添加元素とからなる合金微粒子を触媒として用いると、粉塵爆発の危険性がなくなり、製造装置の防爆設備が不要となるだけでなく、Pd のみの場合に生じる、初期状態よりも大きな形状を持つ粒子となる形状変化を

防ぐことができ、カーボンファイバーの成長温度の上昇や電子放出の閾値の上昇を防ぐことができるものである。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】**

本発明のカーボンファイバーの製造方法の一例を示す図である。

**【図 2】**

本発明のカーボンファイバーの製造方法を用いた電子放出素子の製造工程の一例を示す図である。

**【図 3】**

本発明のカーボンファイバーの製造方法により得られる電子放出素子の一例を示す模式的平面図および a-a 断面図である。

**【図 4】**

本発明による電子放出素子を動作させる時の構成例を示す図である。

**【図 5】**

本発明による基本的な電子放出素子の動作特性例を示す図である。

**【図 6】**

本発明による複数電子源を用いた単純マトリクス回路の構成例を示す図である。

**【図 7】**

本発明による電子源を用いた画像形成パネルの構成例を示す図である。

**【図 8】**

カーボンナノチューブの構造を示す概要図である。

**【図 9】**

グラファイトナノファイバーの構造を示す概要図である。

**【符号の説明】**

101、201：基板

103、203：陰極電極

105、205：導電性材料層

106、206：合金微粒子

1 0 7、2 0 7：カーボンファイバー

2 0 2：ゲート電極

2 0 4：レジストパターン

4 0 8：真空装置

4 0 9：真空排気装置

4 1 0：陽極電極

4 1 1：蛍光体

4 1 2：等電位線

4 1 3：電界最集中点

6 0 1、7 0 1：電子源基体

6 0 2、7 0 2：X方向配線

6 0 3、7 0 5：Y方向配線

6 0 4、7 0 6：電子放出素子

6 0 5：結線

7 0 3：リアプレート

7 0 4：支持枠

7 0 7：ガラス基体

7 0 8：蛍光膜

7 0 9：メタルバック

7 1 0：フェースプレート

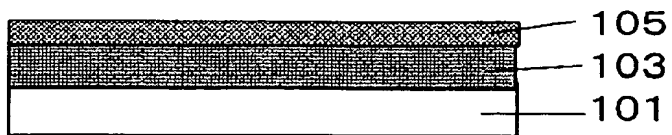
7 1 1：外囲器

【書類名】

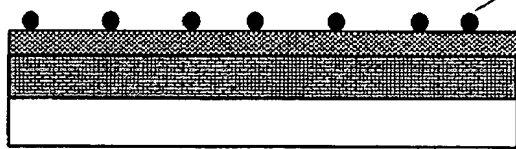
図面

【図 1】

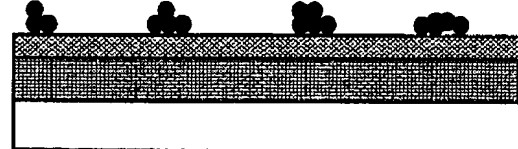
(A)



(B-1)

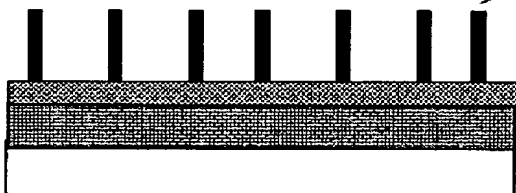


(B-2)

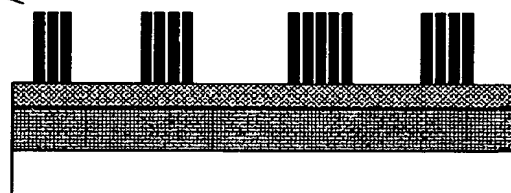


106

(C-1)



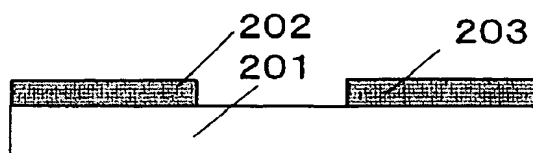
(C-2)



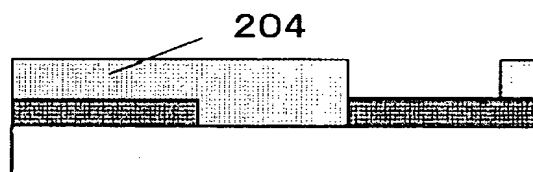
107

【図 2】

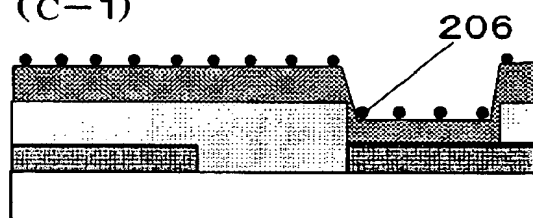
(A)



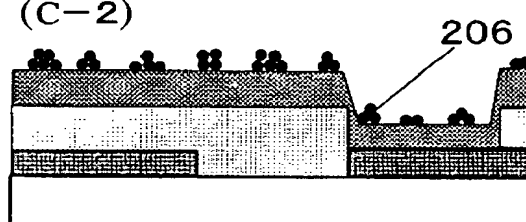
(B)



(C-1)



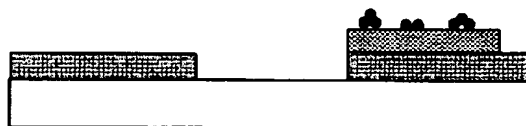
(C-2)



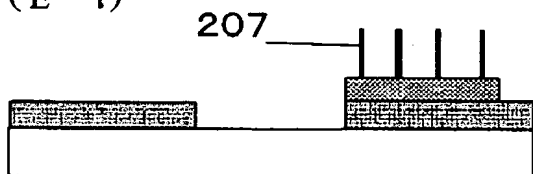
(D-1)



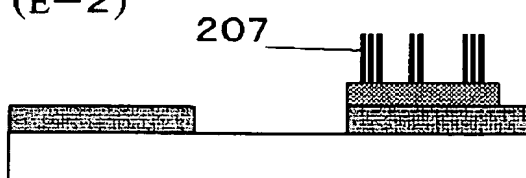
(D-2)



(E-1)

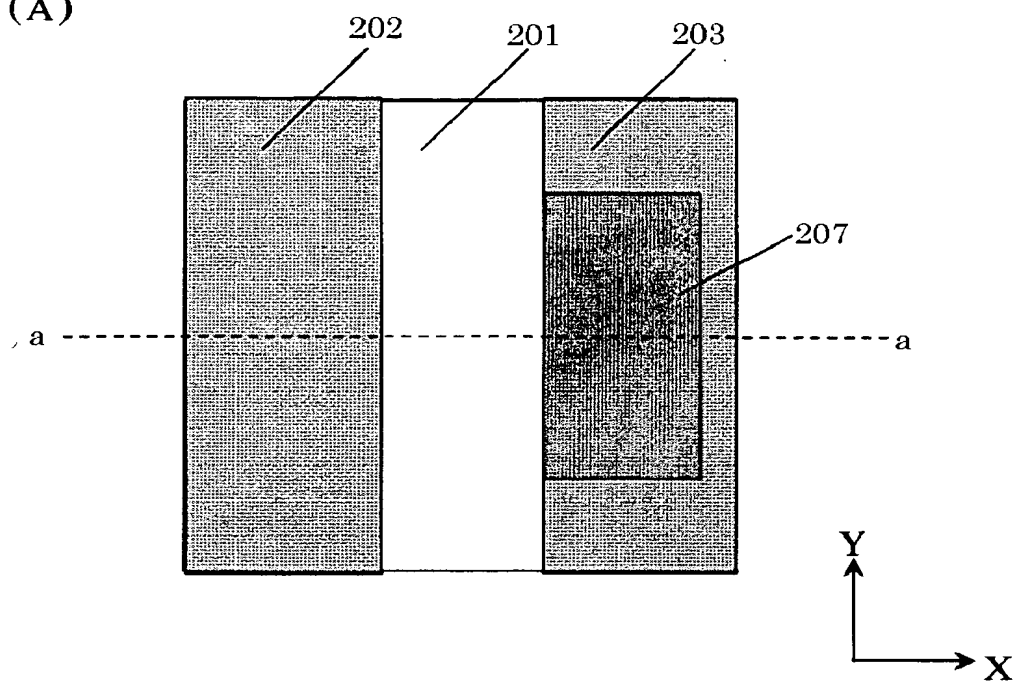


(E-2)

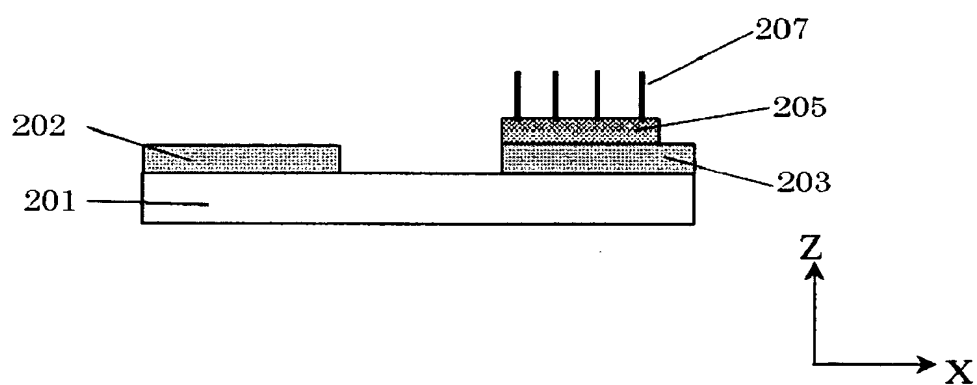


【図 3】

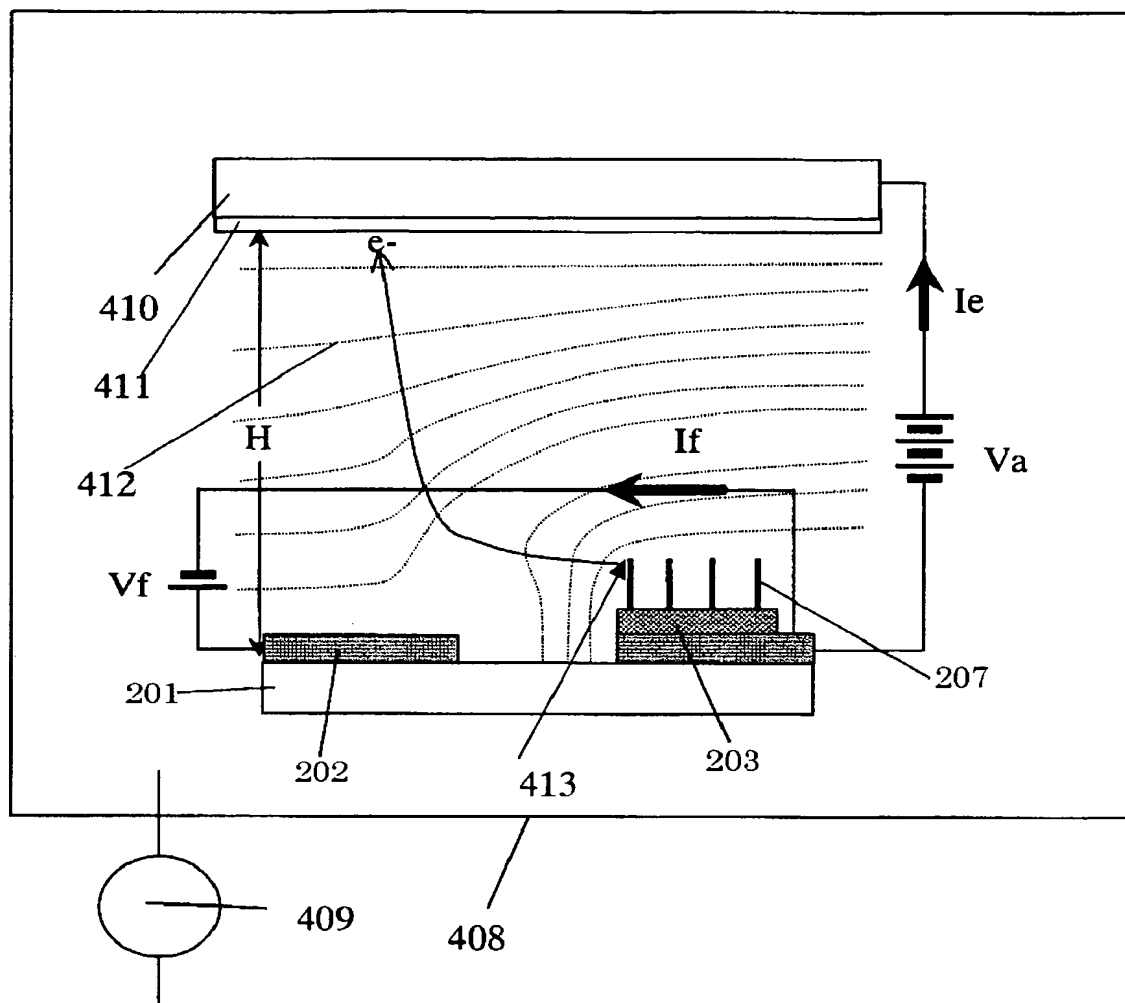
(A)



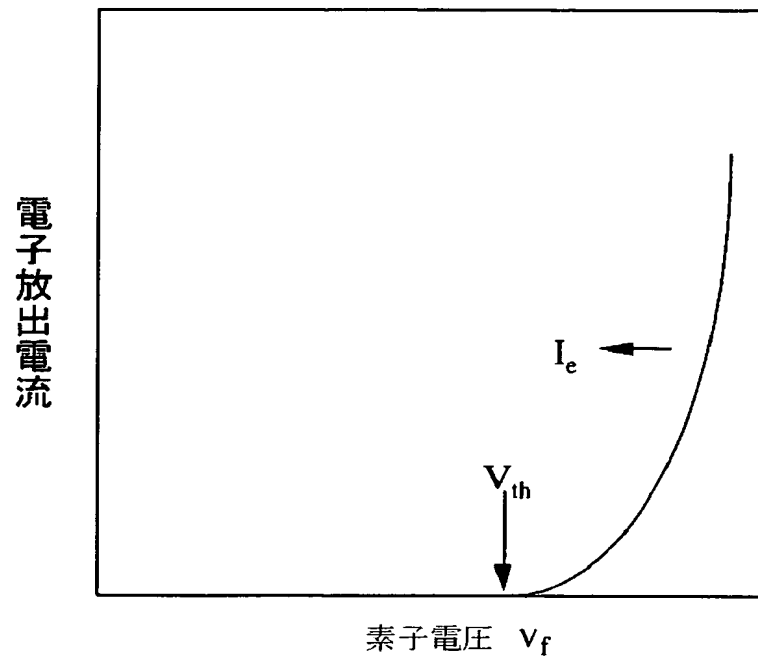
(B)



【図 4】

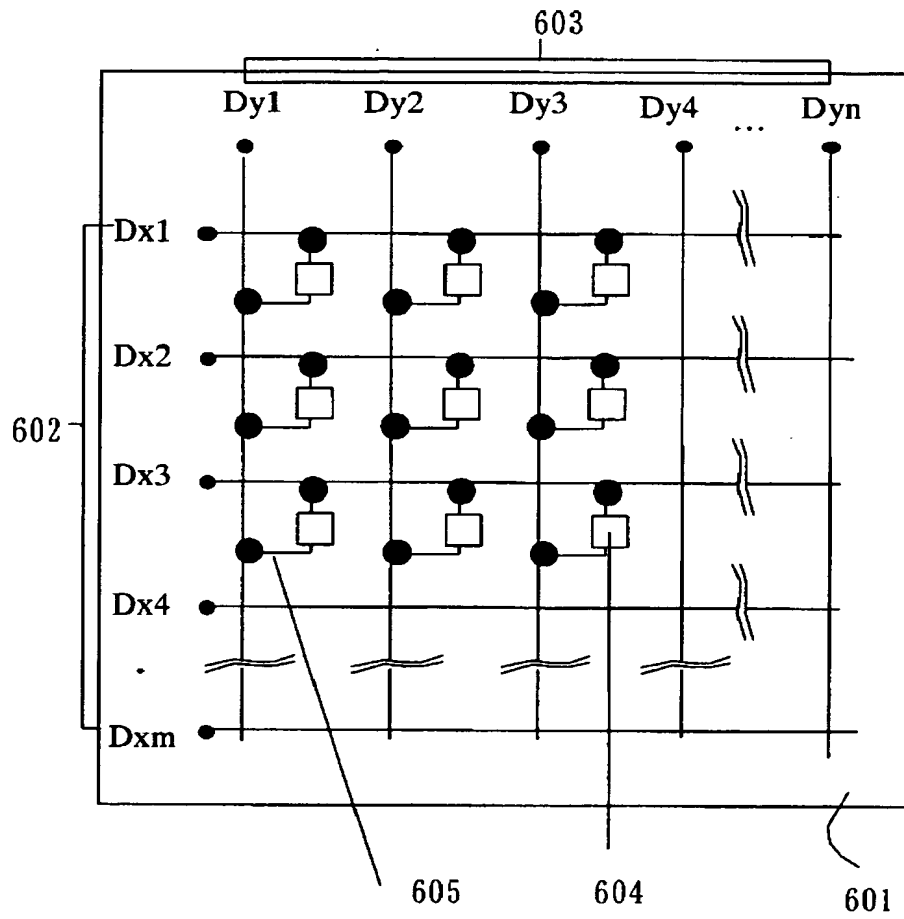


【図 5】

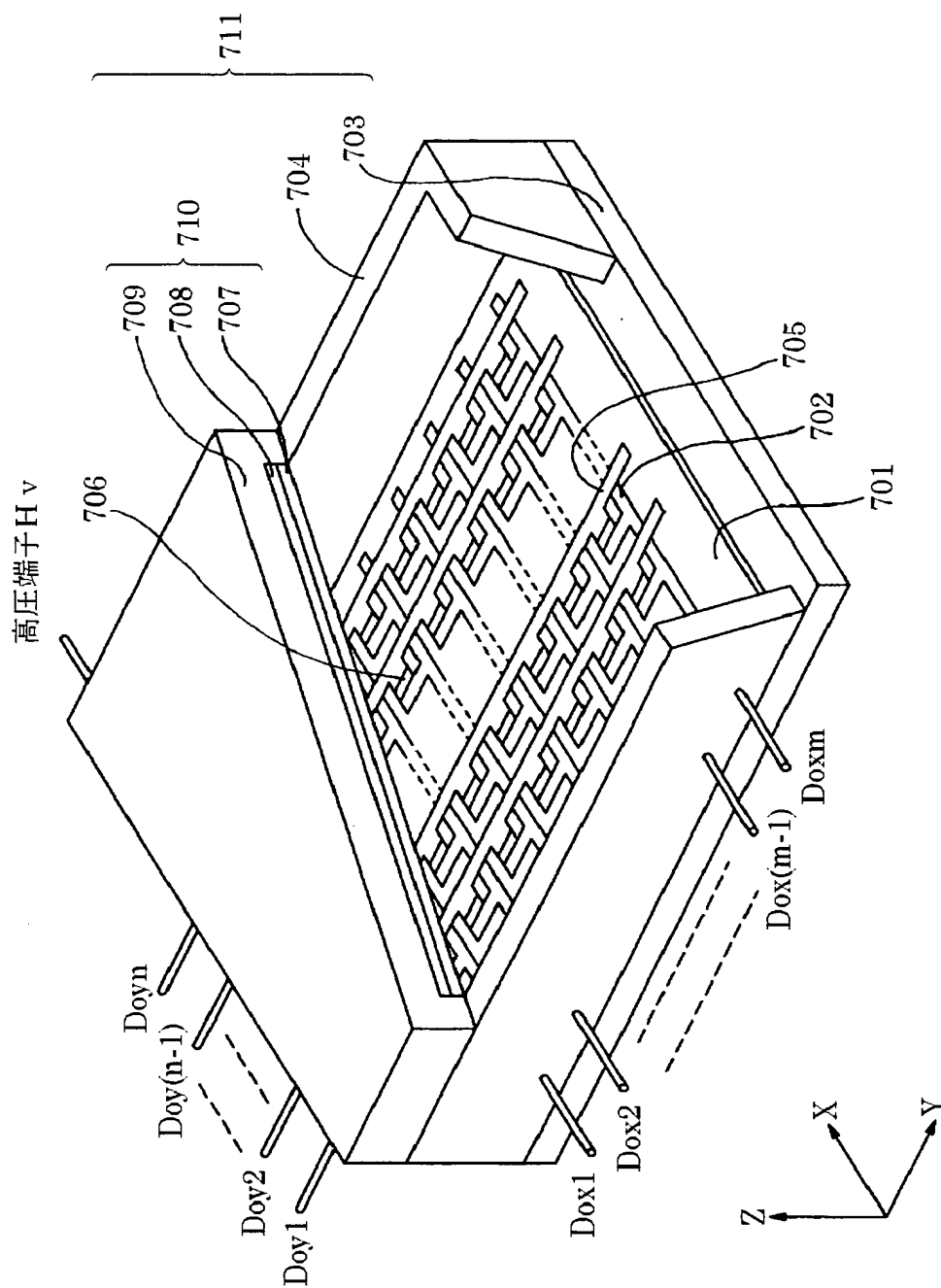




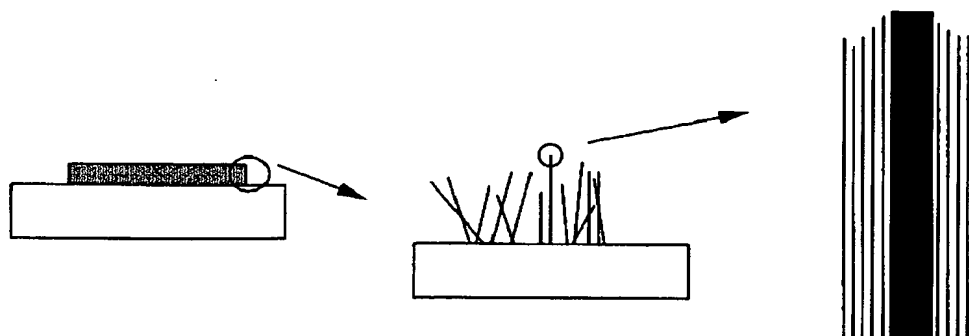
【図 6】



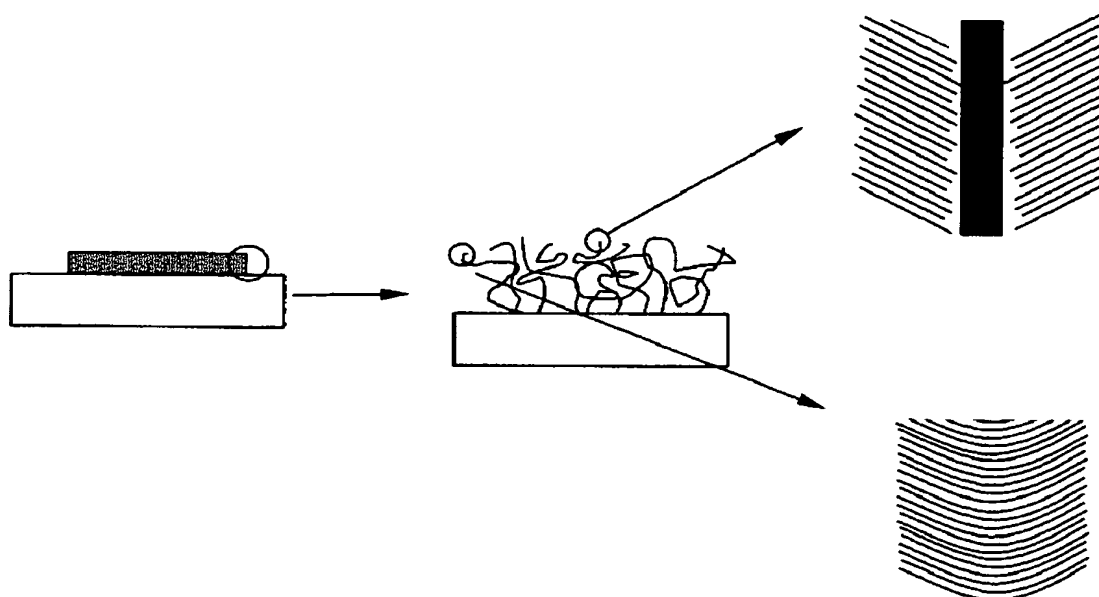
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンの成長を促進する触媒を用いたカーボンの製造方法において、カーボンを成長させるための高温工程や基板上での高温合金化工程を必要とせず、低温でカーボンをカーボンファイバー 1 0 7 へと良好に成長させることができるようにすると共に、電子放出に必要な電界をより有効に掛けることができる密度でカーボンファイバー 1 0 7 を成長させることができるようにする。

【解決手段】 P d と、F e、C o、N i、Y、R h、P t、L a、C e、P r、N d、G d、T b、D y、H o、E r、L u の中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなる合金微粒子 1 0 6 を触媒とし、該合金微粒子 1 0 6 の分散液をカーボン生成対象面に塗布して該合金微粒子 1 0 6 を付設し、カーボンファイバー 1 0 7 を成長させる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 8 0 4 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社